



Docket No.: M1071.1859/P1859  
(PATENT)

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of:  
Takenori Sekijima, et al.

Application No.: 10/643,985

Filed: August 20, 2003

Art Unit: Not Yet Assigned

For: METHOD FOR MANUFACTURING  
TERBIUM ALUMINUM-BASED  
PARAMAGNETIC GARNET SINGLE  
CRYSTAL

Examiner: Not Yet Assigned

**CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following  
prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
Japan	2002-242047	August 22, 2002
Japan	2002-275990	September 20, 2002
Japan	2003-290578	August 8, 2003

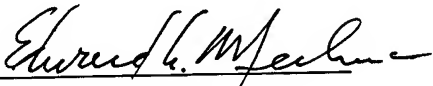
Application No.: 10/643,985

Docket No.: M1071.1859/P1859

In support of this claim, certified copies of the said original foreign applications are filed herewith.

Dated: September 5, 2003

Respectfully submitted,

By 

Edward A. Meilman

Registration No.: 24,735

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &  
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas

41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    8 月 2 2 日  
Date of Application:

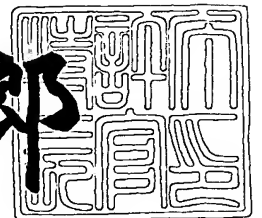
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 4 2 0 4 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 4 2 0 4 7 ]

出      願      人                      株式会社村田製作所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 1 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 9 8 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 32-0171

【提出日】 平成14年 8月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 10/24  
H01F 41/28

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 関島 雄徳

【発明者】

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号 株式会社村田  
製作所内

【氏名】 下方 幹生

【特許出願人】

【識別番号】 000006231

【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

【氏名又は名称】 株式会社村田製作所

【代表者】 村田 泰隆

【電話番号】 075-955-6731

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005304

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 常磁性ガーネット単結晶の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも Tb と Al とを含み、Fe を含まない常磁性ガーネット多結晶を用意する第 1 工程と、  
種結晶を用意し、前記常磁性ガーネット多結晶と前記種結晶とを熔融接合する第 2 工程と、  
前記種結晶と前記常磁性ガーネット多結晶との接合部に光エネルギーを与えながら加熱熔融させて熔融物を得る第 3 工程と、  
前記熔融物を冷却させる第 4 工程と、  
を含むことを特徴とする常磁性ガーネット単結晶の製造方法。

【請求項 2】 前記第 3 工程において、前記常磁性ガーネット多結晶と前記種結晶との接合部に  $\text{CO}_2$  ガスレーザー光を照射して加熱熔融させることを特徴とする請求項 1 に記載の常磁性ガーネット単結晶の製造方法。

【請求項 3】 前記第 3 工程において、前記常磁性ガーネット多結晶と前期種結晶との接合部にレーザー光を照射する前に、レーザー光を集光させることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の常磁性ガーネット単結晶の製造方法。

【請求項 4】 前記種結晶として、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  単結晶、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  多結晶、及び  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  のうち少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の常磁性ガーネット単結晶の製造方法。

【請求項 5】 前記常磁性ガーネット多結晶として、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、もしくは  $(\text{RTb})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (但し、R が希土類元素のうち少なくとも 1 種) を用いることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の常磁性ガーネット単結晶の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも Tb と Al とを含み、Fe を含まないガーネット構造を

示す常磁性ガーネット単結晶の製造方法であり、例えば光通信用及び光記録用光アイソレータ、光サーキュレータ等に用いられる常磁性ガーネット単結晶の製造方法である。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、情報通信量の増大に伴って従来の金属通信線を用いた通信手段では速度不足及び容量不足になってきており、高速及び大容量の情報通信技術として光通信技術が注目されている。現在の主流の光通信技術として、赤外線領域（波長が1300～1600nm）における石英ファイバーの極低損失伝送特性を利用しており、高密度波長多重技術（DWDM）との組み合わせることによる高速大容量通信技術が盛んに研究開発されている。

#### 【0003】

このような背景から光通信技術をハードウェアの面からサポートする光部品の特性の向上及び低コスト化が重要になってきている。その中で、光と磁気との相互作用に基づいた磁気光学デバイスも重要になってきている。磁気光学デバイスの材料特性として、特に①大きなファラデー効果を有すること、及び②高い光透過率を有することが求められている。

#### 【0004】

上記の条件を満たす磁性体材料として、TbとAlとを含み、Feを含まない常磁性ガーネット（ $Tb_3Al_5O_{12}$ ：以下、TAGと略す）の単結晶が挙げられる。このTAG単結晶は、常磁性体の単位長さ・単位磁界あたりのファラデー回転角の大きさを示すヴェルデ定数（deg/(Oe・cm)）が他の常磁性材料に比べて非常に大きい。これにより、単結晶のサイズを小さくしても十分なファラデー回転角が得られるため、磁気光学デバイスの小型化を図ることができる。また、磁界を与えるための磁石を小さくすることができるため、磁気光学デバイスそのものの小型化だけではなく、他の電子部品への磁界の影響を最小限に防ぐことができ、磁気光学デバイスの機能の安定化をもたらす。また、TAG単結晶は光の波長が500nm～1400nmと広い範囲において十分に高い光透過率が得られており、特に光の波長が400nm～700nmである可視光領域においても

、高い光透過率が得られることが明らかになっている。このような優れた特性を有するTAG単結晶を磁気光学デバイスにおいて積極的に活用することが考えられている。

#### 【0005】

しかしながら、このような優れた特性を示すTAG単結晶は分解溶融型化合物であり、出発原料を溶融した時の溶融組成と、溶融物を冷却して得られる結晶組成が異なるという問題があった。具体的に述べると、従来は、マイクロ引き下げ法 ( $\mu$ -PD法)、及びチョクラスキー法 (Czochlarski; Cz) 等を用いていた。より具体的には、マイクロ引き下げ法では、Ptからなる坩堝の底部に開口部を設け、坩堝の開口部に坩堝の外側から種結晶を設置する。別途坩堝に入れられた多結晶体を加熱溶融させて種結晶と多結晶体とを接合させ、種結晶を外側から引き下げることにより単結晶を育成していた。また、チョクラスキー法の場合、出発原料である $Tb_4O_7$ 及び $Al_2O_3$ の仮焼混合粉末をIr製坩堝中に充填し、高周波誘導加熱により溶融する。この溶融液に種結晶を接触させ十分になじませた後、種結晶を一定速度で回転させながら引き上げることによりTAG単結晶を育成していた。しかし、このような直接溶融凝固法を用いた場合、分解溶融型であるTAG単結晶は、出発原料を溶融した溶融組成から、直接ガーネット相であるTAG単結晶を得られず、TAG単結晶のほかにペロブスカイト相の $TbAlO_3$ が混在してしまうという問題を有していた。上記の問題から、フラックス法を用いて形成されることも試みられた。具体的には、フラックス法の場合、 $PbF_2$ 等の溶媒に、出発原料となる $Tb_4O_7$ 及び $Al_2O_3$ を溶質として溶かし込んだ溶液を準備し、この溶液に種結晶を入れて除冷することによりバルク型のTAG単結晶を得ていた。しかしながら、これらの製造方法を用いると、TAG単結晶を作製するのに数日から数週間を要するうえ、長さがせいぜい1~2mmの小型なものしか得られておらず、実用的な大きさのTAG単結晶が得られていなかった。

#### 【0006】

##### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような理由から、純粋なTAG単結晶が得られない、もしくは得られた

としても小型なため、優れた特性を有するTAG単結晶を磁気光学デバイスの材料として実用化するに至らなかった。

本発明の目的は、上述の問題点を解決するべくなされたもので、ファラデー効果が大きく、可視光域においても光透過率の高いという特性を有するTAG単結晶を容易に作製することができ、磁気光学デバイスの材料として用いることができる、常磁性ガーネット単結晶の製造方法を提供することにある。

#### 【0007】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本願第1の発明の常磁性ガーネットの製造方法は、少なくともTbとAlとを含み、Feを含まない常磁性ガーネット多結晶体を用意する第1工程と、種結晶を用意し、前記常磁性ガーネット多結晶と前記種結晶とを溶融接合する第2工程と、前記種結晶と前記常磁性ガーネット多結晶との接合部に光エネルギーを与えながら加熱溶融させて溶融物を得る第3工程と、前記溶融物を冷却させる第4工程と、を含むことを特徴とする。このような製造方法を用いることによって、TbAlO<sub>3</sub>が生成されることなくTAG単結晶を容易に生成することができ、従来の製造方法では得られなかった大きさのTAG単結晶を容易に作製することが可能となる。これにより、TAG単結晶から切り出されるチップの数を増やすことができ、磁気光学デバイスの材料として積極的に用いることができる。従来の製造方法では分解溶融型のTb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>は融帯と固体との固液界面において、まずTbAlO<sub>3</sub>が最初に生成され、その後にTb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>が生成されていたため、TbAlO<sub>3</sub>とTb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>とが混在した状態にならざるを得なかったが、本発明者らは、種結晶と常磁性ガーネット多結晶との接合部分、すなわち融帯と固体との固液界面に光エネルギーを与えながら加熱溶融させることにより、種結晶と常磁性ガーネット多結晶とが接合された直後、TbAlO<sub>3</sub>を生成することなく直接Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>が成長することを見出し本発明に至ったのである。なお、本発明が目的としている常磁性ガーネット単結晶は、少なくともTbとAlとを含み、Feを含まないことを特徴としている。ここでFeを含む場合、可視光線領域に大きな吸収端が存在し透明性が損われるため、可視光領域における高い光透過率を有する常磁性ガーネット単結晶



を得ることを目的としている本発明においては好ましくない。

【0008】

また、本願第2の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法は、前記第3工程において、前記常磁性ガーネット多結晶と前記種結晶との接合部にCO<sub>2</sub>ガスレーザーを照射することが好ましい。このような製造方法を用いることによって、レーザー光を常磁性ガーネット多結晶が効率よく吸収することができ、種結晶と常磁性ガーネット多結晶との接合部分を容易に加熱溶融することができる。

【0009】

また、本願第3の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法は、前記第3工程において、前記常磁性ガーネット多結晶と前期種結晶との接合部にレーザー光を照射する前に、レーザー光を集光させることが好ましい。このような製造方法を用いることによって、種結晶と常磁性ガーネット多結晶との接合部の一部分に集中的にレーザー光が照射されるため、より急峻で大きな光エネルギーを照射することができる。

【0010】

また、本願第4の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法においては、前記種結晶として、Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>単結晶、Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>多結晶、及びY<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>のうち少なくとも一種を用いることが好ましい。本願第1～第3の発明において上記のような種結晶を用いることによって、少なくともTbとAlとを含みFeを含まない多結晶と溶融接合されやすく、TbAlO<sub>3</sub>が形成されず従来得られない大きさのTAG単結晶を得るのに好適である。

【0011】

また、本願第5の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法においては、前記常磁性ガーネット多結晶として、Tb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、もしくは(R Tb)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (但し、Rが希土類元素うち少なくとも1種)を用いることが好ましい。このように常磁性ガーネット単結晶の基本組成のうち、TbをDy、Ho、Er、Tm等の希土類元素で置換したとしても、TbAlO<sub>3</sub>が形成されず、従来得られない大きさのTAG系単結晶を得ることができる本願第1～第4の発明を用いることが有用である。

## 【0012】

## 【発明の実施の形態】

## (実施例 1)

以下、本願発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法を具体的に説明するために、本発明の常磁性ガーネット単結晶の製造に好適な単結晶製造装置を用いて説明する。図 1 は本願発明の一実施の形態である、レーザー F Z 装置の概略斜視図である。

## 1. 第 1 工程

まず、常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $Tb_4O_7$  (純度 99.9%) 及び  $Al_2O_3$  (純度 99.99%) を用意し  $Tb_3Al_5O_{12}$  となるように秤量した。次に調合した出発原料の混合粉末に純水を加えて玉石とともに約 24 時間混合し、混合された混合粉末をアスピレータで脱水した後に乾燥機で乾燥させた。乾燥された混合粉末をメッシュに通して混合粉末の粒度を調整し、電気炉を用いて  $1200^{\circ}C$  で 2 時間の仮焼を行った。この仮焼後得られた混合粉末を粉砕した後、有機バインダ及び溶剤を加えて玉石とともに数時間混合した後、スラリー状の混合物を得た。この混合物を成形器で円柱状に成形した後、再度電気炉において  $1600^{\circ}C$  2 時間で焼成し、円柱状の TAG 多結晶体を得た。

## 【0013】

ここでは TAG 多結晶体を円柱状に成形したが、後に説明する種結晶と熔融接合しやすい形状であればどのような形状でもよく、例えば棒状、薄板状、及び薄膜状等の形状でも用いることができる。また、TAG 多結晶体は  $1500^{\circ}C \sim 1600^{\circ}C$  の焼成温度により焼結されるが、 $1300^{\circ}C \sim 1500^{\circ}C$  の焼成温度で焼成された焼結密度の低い TAG 多結晶体を用いることも可能である。

## 【0014】

## 2. 第 2 工程

次に、得られた円柱状の TAG 多結晶体を、図 1 に示すレーザー F Z (Floating Zone) 装置 1 に設置される。ここでレーザー F Z 装置 1 について詳細を述べる。このレーザー F Z 装置 1 は、レーザーを発振するレーザー装置 5 と、放熱板を兼ね雰囲気調整可能なボックス 3 と、ボックス 3 内を上下移動可能なシャフト

2 とからなる。シャフト 2 は、上シャフト 2 a 及び下シャフト 2 b に分離可能な棒状の支持具であり、ボックス 3 の上面から下面までを貫き、上下運動可能なように形成されている。この上シャフト 2 a と下シャフト 2 b とのそれぞれに支持物を保持することができる。また、シャフト 2 a に支持される支持物と、シャフト 2 b に支持される支持物との接合部に集中的にレーザー光を照射できるように、ボックス 3 の両側面には窓部レンズ 4 a が嵌め込まれた窓部 4 が設けられている。また、レーザー装置 5 はボックス 3 の両窓部 4 からレーザー光が照射できるようにボックス 3 の両側部に設けられている。ボックス 3 の両側部に位置するレーザー装置 5 からレーザー光を発射することにより、ボックス 3 の窓部 4 に嵌合された窓部レンズ 4 a を介し、シャフト 2 に支持される支持物に対して両方向からレーザー光が集中放射されることになる。

#### 【0015】

上記のようなレーザー FZ 装置 1 を用いて、第 1 工程により得られた TAG 多結晶体 7 をレーザー FZ 装置の上シャフト 2 a の一端に吊設されるように配置し、下シャフト 2 b の一端に TAG 単結晶からなる種結晶 8 を配置する。次に、ボックス 3 内の雰囲気気を大気中雰囲気とし、レーザー装置 5 によりレーザー光を照射し、上シャフト 2 a の一端に配置された TAG 多結晶体 7 の端部を 1900℃ 程度に加熱し熔融させ、熔融させた部分に下シャフト 2 b に配置された種結晶 8 の端部を接合させる。

#### 【0016】

### 3. 第 3 工程

続いて、TAG 多結晶体 7 の端部と種結晶 8 の端部とを接合することにより融帯が形成される。ここで、TAG 多結晶体 7 と種結晶 8 との接合部にてレーザー光を照射するとともに、TAG 多結晶体 7 を加熱熔融させて熔融物を得る。

ここで用いられるレーザー装置 5 として、具体的には波長が  $10.6 \mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  ガスレーザー光を出射可能な  $\text{CO}_2$  ガスレーザー装置を用いており、その出力を 60W としている。 $\text{CO}_2$  ガスレーザー装置の場合、照射されるレーザー光の波長が長いため、広範囲の透明波長帯を有する TAG 多結晶体であっても効率よくレーザー光を吸収することができ、TAG 多結晶体を熔融接合しやすいため好

ましい。その他に、エキシマレーザー装置等を用いてもよい。

#### 【0017】

また、ここではレーザー装置5をボックス3の両側部に2つ設置しており、レーザー光はシャフト2に対して両側面から照射されているが、レーザー装置5の設置位置はこれに限るものではない。すなわち、レーザー光がTAG多結晶と種結晶との接合部に集中的に光エネルギーを照射されればよく、レーザー装置を3つ以上設けて上記接合部に対して法線上の位置から照射することも可能である。このようにレーザー光の発振源を複数個用意することで、より急峻な温度勾配を与えるとともに、照射面積を大きくすることも可能となるため、より大きいサイズのTAG単結晶を得ることが可能となる。

#### 【0018】

また、ここではレーザー装置5から常磁性ガーネット単結晶7と種結晶8とが保持されているシャフト2までの距離は、約50cmとしているが、これらのレーザー光の調節は、得られる結晶体のサイズ、ボックス3の大きさ、及びレンズ4の焦点距離等によって適宜調節することができる。

#### 【0019】

また、本発明ではレーザー光をより集中的にTAG多結晶の端部に照射させるために、別途集光レンズ体6を用いることが好ましい。具体的にはボックス3の窓部と、レーザー装置5のレーザー発振口5aの延長線上であり、レーザー光がボックス3の窓部4を介して上シャフト2aに支持されるTAG多結晶7の端部に集中するような位置に集光レンズ6aを有する集光レンズ体6を設置する。なお、集光レンズ6aはボックス3の窓部に設けられている窓部4の窓部レンズ4aと必ずしも同じレンズを用いる必要はなく、CO<sub>2</sub>ガスレーザーを用いる場合、集光レンズ6aはZnSe製であることが好ましい。また、レーザー光を集光できる手段であれば集光レンズ以外のものも用いることができる。

#### 【0020】

また、シャフト2aに吊設されたTAG多結晶とシャフト2bに配置された種結晶との接合部の広範囲にレーザー光を照射できるように、シャフト2a及び2bを同速度及び同方向に回転させてもよい。なお、シャフト2aにTAG多結晶

を吊設しシャフト 2 b に種結晶を保持しているが、シャフト 2 a に種結晶を吊設しシャフト 2 b に T A G 多結晶を吊設してもよい。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 4. 第 4 工程

続いて、シャフトを軸方向に 3 0 mm / 時間以下の速度で移動させることにより、熔融物をレーザー光が照射されている位置から移動させる。こうして熔融物を冷却して結晶体を得る。

このように、シャフト 2 を軸方向に移動可能な構成にすることによって、加熱冷却と冷却凝固とを連続的に行うことができるため好ましい。シャフトの移動速度は、原料として用いた T A G 多結晶の直径にもよるが、3 0 mm / 時間以下が好ましい。熔融物の軸方向への移動速度が 3 0 mm / 時間よりも大きい場合、結晶を十分に融解できず熔融物を単結晶化することが困難であるため好ましくない。

#### 【 0 0 2 2 】

上記のようにして得られた結晶体が所望の単結晶体かどうか以下の方法を用いて評価した。①種結晶として用いた  $Tb_3Al_5O_{12}$  単結晶体と、得られた結晶体との接合部近傍の縦断面写真撮影した。種結晶を領域 1、得られた結晶体を領域 2 として、それぞれの写真を図 2 に示す。②また、①における領域 1 及び領域 2 について、それぞれの結晶体の表面に電子線を照射することによって、結晶体に含まれる元素固有の特性 X 線を検出する WDX 法（波長分散型 X 線分光法）を用い、T b 組成に対する A l 組成の位置依存性を線分析によって測定した。これを図 3 に示す。③また、種結晶として用いた  $Tb_3Al_5O_{12}$  単結晶体及び得られた結晶体のそれぞれについて反射型 X 線ラウエ写真を撮影した。これを図 4 に示す。④また、得られた結晶体に X 線を照射することによって得られる回折ピークを測定する X 線回折装置を用いて物質同定を行った結果を、図 5 に示す。

#### 【 0 0 2 3 】

図 2 を見てわかるように、種結晶を示す領域 1 と得られた結晶体を示す領域 2 との接合部分近傍にはガーネット相以外の相が析出していないことがわかる。また、図 3 を見てわかるように、T b 組成に対する A l 組成の位置依存性について

も、得られた結晶体のどの位置でも  $A1/Tb$  が 1.67 と一定になっていることがわかる。これにより、領域 1 及び領域 2 の  $Tb$  と  $A1$  との組成比がどの位置でも同一であることがわかる。さらに、図 4 (1) に示される種結晶として用いた  $Tb_3Al_5O_{12}$  単結晶と、図 4 (2) に示される得られた結晶体との反射型 X 線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。さらに、図 5 (2) はガーネット相の X 線ピーク値を示す JCPDS カードであるが、図 5 (1) の得られた結晶体の X 線ピーク値は図 5 (2) のガーネット相の X 線ピーク値と一致しており、ガーネット相以外の X 線ピーク値が検出されなかった。このことから得られた結晶体は TAG の単相であることがわかる。上記の結果から、得られた結晶体は、 $Tb_3Al_5O_{12}$  の単結晶体であることが明らかになった。

また得られた結晶体の形状を測定したところ、直径が 1 mm、長さが 2.7 mm のファイバー状の TAG 単結晶が得られていることがわかる。

#### 【0024】

##### (実施例 2)

常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $Tb_4O_7$  (純度 99.9%) 及び  $Al_2O_3$  (純度 99.99%) となるように秤量し、実施例 1 と同様の方法にて TAG 多結晶体を得た。次に第 2 工程において、得られた TAG 多結晶体 7 をレーザー FZ 装置 1 の上シャフト 2a の一端に配置し、さらにこの得られた TAG 多結晶体 7 を種結晶として下シャフト 2b の一端に配置した以外は実施例 1 と同様の方法で結晶体を得た。このようにして得られた結晶体が TAG 単結晶体かどうか以下の方法を用いて評価した。⑤得られたファイバー状の結晶体を短手方向に切断してチップ状にした。これを HR-XRD 装置 (Philips 製 X'pert) にセットし TAG 単結晶の  $\langle 111 \rangle$  方位へ 100 の反射が現れるように回折角を固定して、極点図 (Pole-Figure) を測定した。その結果を図 6 に示す。

#### 【0025】

図 6 において、矢印は  $\phi$  座標を示し、同心円の中心が  $\phi = 0$  であり、最外円が  $\phi = 90^\circ$  を示している。得られた結晶体には、互いに  $\phi = 69^\circ$  の角度をなす 4 つの 100 の反射が確認され、それ以外の 100 の反射は現れなかった。

また、実施例 1 の③と同様の方法にてラウエ写真を撮影したところ、 $Tb_3Al_5O_{12}$ 単結晶と、得られた結晶体との反射型 X 線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。また、実施例 1 の④と同様の方法にて X 線解析装置を用いて得られた結晶体の物質同定を行ったところ、ガーネット相以外の X 線ピーク値が検出されなかった。上記のことから得られた結晶体は  $Tb_3Al_5O_{12}$  との単相であることがわかる。このことから得られた結晶体は TAG の単結晶であることがわかる。

#### 【0026】

##### (実施例 3)

常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $Tb_4O_7$  (純度 99.9%) 及び  $Al_2O_3$  (純度 99.99%) となるように秤量し、実施例 1 と同様の方法にて TAG 多結晶体を得た。そして種結晶として  $Y_3Al_5O_{12}$  単結晶を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で結晶体を得た。このようにして得られた結晶体と TAG 単結晶について実施例 1 の③と同様の方法にてラウエ写真を撮影し比較したところ、得られた結晶体と TAG 単結晶体との反射型 X 線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。また、実施例 1 の④と同様の方法にて X 線解析装置を用いて得られた結晶体の物質同定を行ったところ、ガーネット相以外のピークが検出されなかった。上記のことから得られた結晶体は TAG 単結晶であることがわかる。

#### 【0027】

##### (実施例 4)

常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $Tb_4O_7$  (純度 99.9%)、 $Al_2O_3$  (純度 99.99%)、及び  $Dy_2O_3$  (純度 99.9%) とを  $DyTb_2Al_5O_{12}$  となるように秤量し、実施例 1 と同様の方法にて  $DyTb_2Al_5O_{12}$  多結晶体を得た。そして、種結晶として  $DyTb_2Al_5O_{12}$  単結晶を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で結晶体を得た。このようにして得られた結晶体について、実施例 1 の③と同様の方法にてラウエ写真を撮影したところ、種結晶として用いた  $DyTb_2Al_5O_{12}$  単結晶と、得られた結晶体との反射型 X 線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。また、実施例 1 の④と同

様の方法にてX線解析装置を用いて得られた結晶体の物質同定を行ったところ、ガーネット相以外のX線ピーク値が検出されなかった。上記のことから得られた結晶体は $\text{Dy Tb}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ との単相であることがわかる。

#### 【0028】

##### (実施例5)

常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (純度99.9%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (純度99.99%)、及び $\text{Tb}_2\text{O}_3$ (純度99.9%)とを $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{2.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ となるように秤量し、実施例1と同様の方法にて $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{2.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 多結晶を得た。そして、種結晶として $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{2.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶を用いた以外は実施例1と同様の方法で結晶体を得た。このようにして得られた結晶体について、実施例1の③と同様の方法にてラウエ写真を撮影したところ、種結晶として用いた $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{2.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶と、得られた結晶体との反射型X線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。また、実施例1の④と同様の方法にてX線解析装置を用いて得られた結晶体の物質同定を行ったところ、ガーネット相以外のX線ピーク値が検出されなかった。上記のことから得られた結晶体は $\text{Ho}_{0.5}\text{Tb}_{2.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ との単相であることがわかる。

#### 【0029】

##### (実施例6)

常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$ (純度99.9%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (純度99.99%)、及び $\text{Er}_2\text{O}_3$ (純度99.9%)とを $\text{Er Tb}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ となるように秤量し、実施例1と同様の方法にて $\text{Er Tb}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 多結晶を得た。そして、種結晶として $\text{Er Tb}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 単結晶を用いた以外は実施例1と同様の方法で結晶体を得た。このようにして得られた結晶体について、実施例1の③と同様の方法にてラウエ写真を撮影したところ、種結晶として用いた $\text{Er}_2\text{HoAl}_5\text{O}_{12}$ 単結晶と、得られた結晶体との反射型X線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。また、実施例1の④と同様の方法にてX線解析装置を用いて得られた結晶体の物質同定を行ったところ、ガーネット相以外のX線ピーク値が検出されなかった。上記のことから得られた



結晶体は  $\text{Er}_2\text{HoAl}_5\text{O}_{12}$  との単相であることがわかる。

### 【0030】

(実施例 7)

常磁性ガーネット多結晶の出発原料として、 $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (純度 99.9%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (純度 99.99%)、及び  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (純度 99.9%) とを  $\text{Tm}_{1.2}\text{Tb}_{1.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  となるように秤量し、実施例 1 と同様の方法にて  $\text{Tm}_{1.2}\text{Tb}_{1.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  多結晶を得た。そして、種結晶として  $\text{Tm}_{1.2}\text{Tb}_{1.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  単結晶を用いた以外は実施例 1 と同様の方法で結晶体を得た。このようにして得られた結晶体について、実施例 1 の③と同様の方法にてラウエ写真を撮影したところ、種結晶として用いた  $\text{Tm}_{1.2}\text{Tb}_{1.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  単結晶と、得られた結晶体との反射型 X 線ラウエ像が一致しており、育成方位制御も達成できていることがわかる。また、実施例 1 の④と同様の方法にて X 線解析装置を用いて得られた結晶体の物質同定を行ったところ、ガーネット相以外の X 線ピーク値が検出されなかった。上記のことから得られた結晶体は  $\text{Tm}_{1.2}\text{Tb}_{1.8}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  との単相であることがわかる。

### 【0031】

(比較例 1)

実施例 1 の第 2 工程において TAG 多結晶と TAG 単結晶とを溶融接合する際に用いるレーザー装置 5 として YAG レーザー装置を用いた以外は実施例 1 と同様の製造方法を行った。しかしながら、YAG レーザー光の波長は  $1.064\text{ }\mu\text{m}$  で、波長  $0.5\sim 1.6\text{ }\mu\text{m}$  の広範囲において光透過率が高い TAG 多結晶においてはレーザー光が吸収されないため、TAG 多結晶が溶融できないことがわかった。これにより、TAG 多結晶と  $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  の単結晶との接合部に光エネルギーを与える手段として YAG レーザー装置を用いた場合、TAG 単結晶が得られないことがわかる。

### 【0032】

本発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法によって得られた TAG 単結晶は、磁気光学デバイス、具体的には光アイソレータ、光アッテネータ、光スイッチ、光サーキュレータ等に用いることが可能となる。また、回転センサ、流速セン

サ、及び電流センサ等の種々の磁気センサ材料に用いることができる。

### 【0033】

#### 【発明の効果】

以上述べたように、本発明による常磁性ガーネット単結晶の製造方法を用いることによって、TAG単結晶を容易に形成することができ、TAG単結晶を磁気光学デバイスの材料として好適に用いることができる。

また、本願第2の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法を用いることによって、レーザー光の波長を常磁性ガーネットと種結晶との接合部における熔融帯が効率よく吸収することができ、容易に熔融することができる。これにより、種結晶と常磁性ガーネット多結晶との接合部分における融帯と固体との固液界面に大きな光エネルギーを与えることが可能となる。

また、本願第3の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法を用いることによって、種結晶と常磁性ガーネット多結晶との接合部の一部分に集中的にレーザー光が照射されるため、より大きな光エネルギーを与えることが可能となる。

また、本願第4の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法を用いることによって、少なくともTbとAlとを含みFeを含まない多結晶と熔融接合されやすく、TbAlO<sub>3</sub>が形成されず従来得られない大きさのTAG単結晶を得るのに好適である。

また、本願第5の発明の常磁性ガーネット単結晶の製造方法において、TbをDy、Ho、Er、Tm等の希土類元素で置換したとしても、本願第1～4の発明を用いれば従来得られなかった、大きくてかつ品質の良いTAG系単結晶を得ることができ、有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態であるレーザーFZ装置の概略斜視図である。

【図2】本発明に係るTb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>単結晶と種結晶との接合部近傍の縦断面写真である。

【図3】本発明の製造法方法によって得られた結晶体のTb組成に対するAl組成の一依存性を示すグラフである。

【図4】本発明に係るTb<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>単結晶と種結晶との反射型X線ラウエ写

真である。

【図 5】 本発明に係る  $Tb_3Al_5O_{12}$  単結晶の X 線回折装置の物質同定の測定結果を示すグラフである。

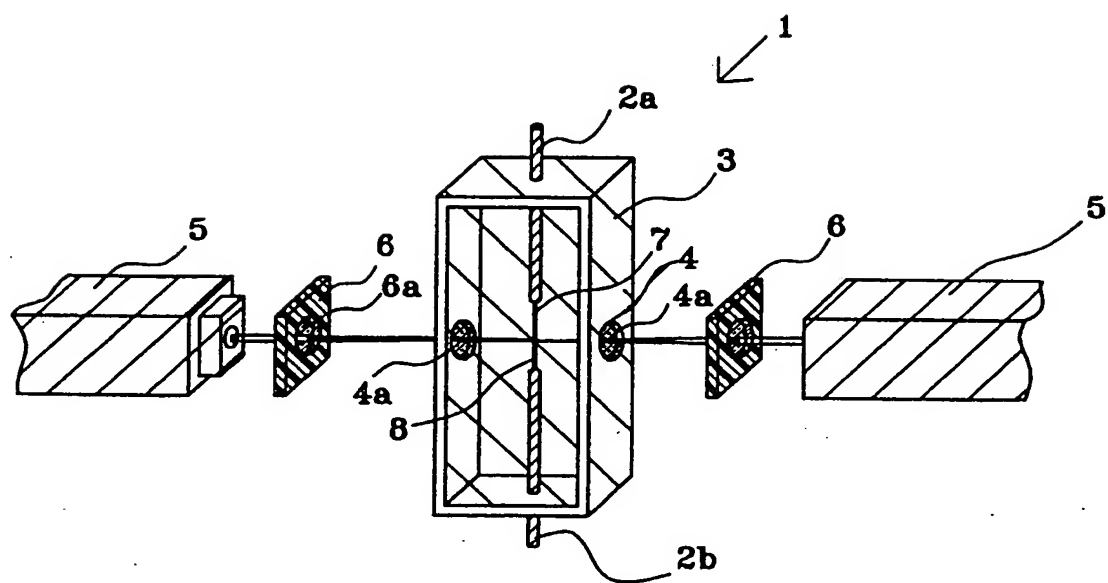
【図 6】 本発明に係る  $Tb_3Al_5O_{12}$  単結晶の  $\langle 111 \rangle$  方位の極点図を示すグラフである。

【符号の説明】

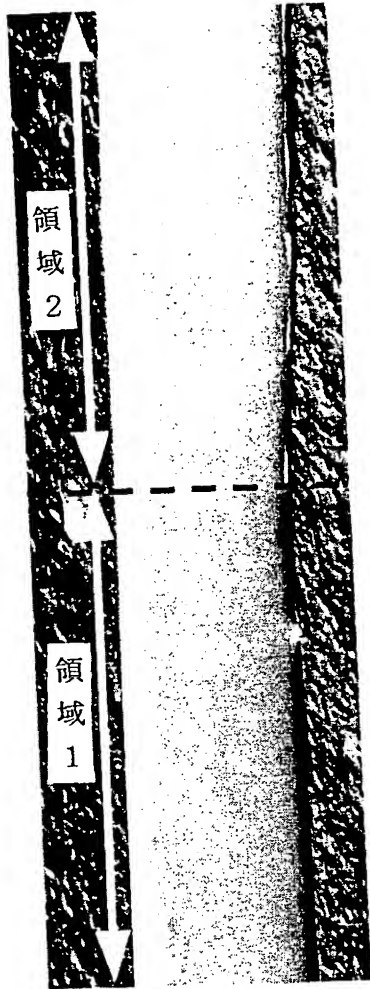
- 1 レーザー F Z 装置
- 2 シャフト
- 2 a 上シャフト
- 2 b 下シャフト
- 3 ボックス
- 4 窓部
- 4 a 窓部レンズ
- 5 レーザー装置
- 6 集光レンズ
- 7 T A G 多結晶体
- 8 種結晶

【書類名】 図面

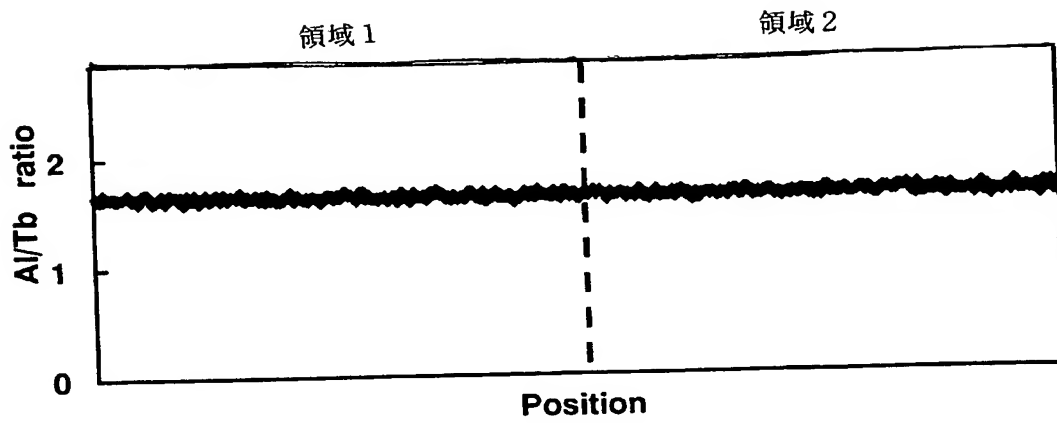
【図 1】



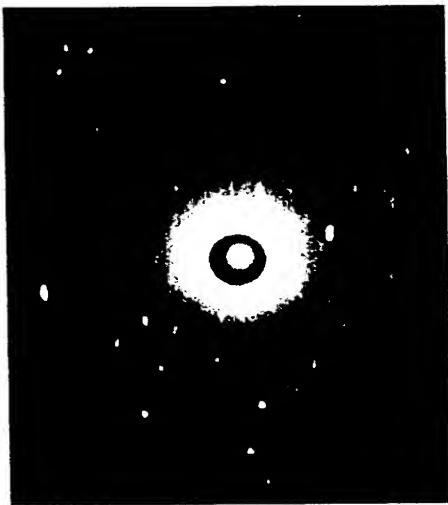
【図 2】



【図 3】



【図 4】

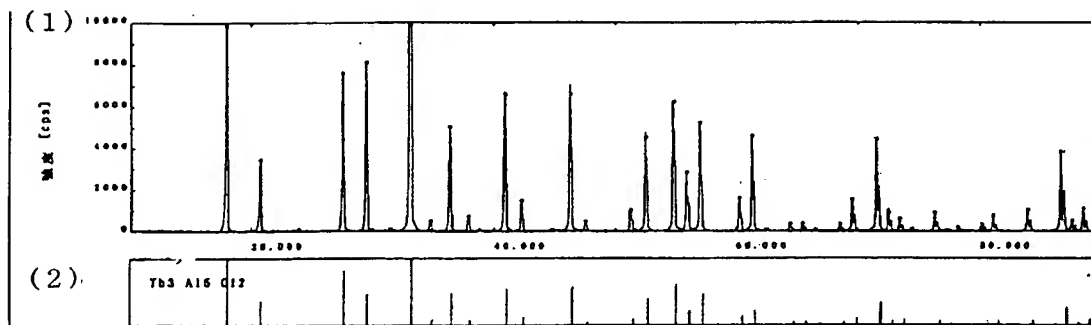


(1)



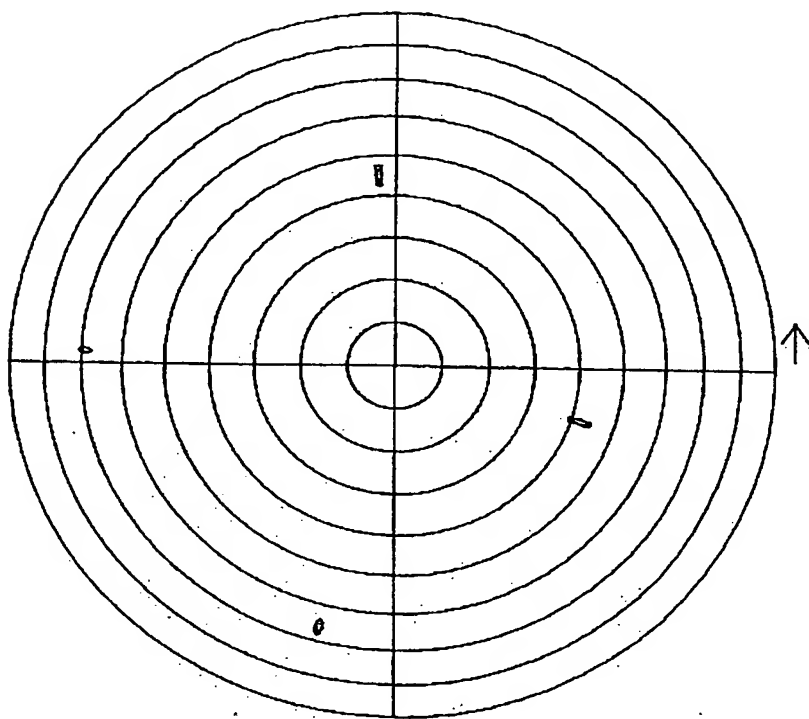
(2)

【図 5】



X線回折図形

【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明はファラデー効果が大きく、可視光域においても光透過率の高いという特性を有するTAG単結晶を容易に形成でき、光学磁気デバイスの材料として用いることができる、常磁性ガーネット単結晶の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明の常磁性ガーネットの製造方法は、少なくともテルビウムとアルミニウムとを含み、鉄を含まない常磁性ガーネット多結晶を用意する第1工程と、種結晶を用意し、該種結晶と前記常磁性ガーネット多結晶とを熔融接合する第2工程と、前記種結晶と前記常磁性ガーネット多結晶との接合部に光エネルギーを与えながら加熱熔融させて熔融物を得る第3工程と、前記熔融物を冷却させる第4工程と、を含むことを特徴とする。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 2 4 2 0 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 6 2 3 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号

氏 名

株式会社村田製作所